

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-78714

(43) 公開日 平成8年(1996)3月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 31/04

G 0 2 F 1/1343

H 0 1 L 31/ 04

N

M

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-213796

(22) 出願日 平成6年(1994)9月7日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 本多 友一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 武田 勝利

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

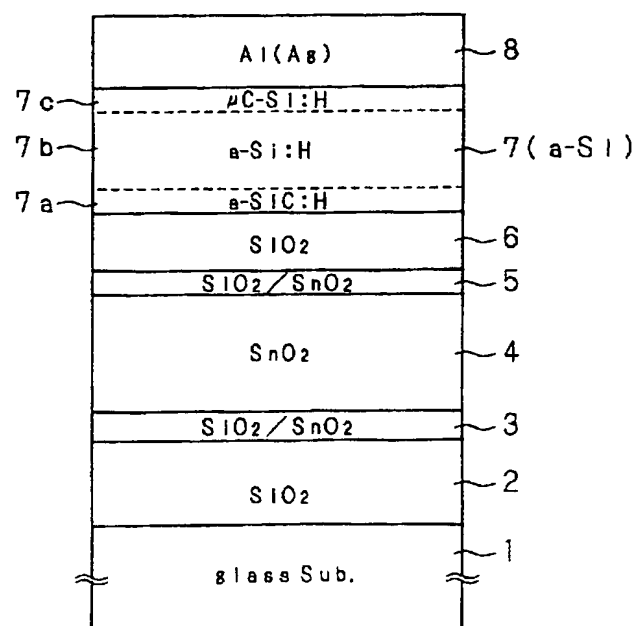
(74) 代理人 弁理士 河野 登夫

(54) 【発明の名称】 光起電力装置及び光起電力装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 製造プロセスの簡素化を図れて低コスト化を実現でき、しかも、歩留りを向上できる光起電力装置及びその製造方法の提供。

【構成】 青板ガラス1と透明電極 (SnO<sub>2</sub>膜) 4との間、及び、透明電極 (SnO<sub>2</sub>膜) 4と光電変換層たるa-Si膜7との間に、Si (NCO)<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>Oの低温CVD法により形成した第1のSiO<sub>2</sub>層2及び第2のSiO<sub>2</sub>層6を設ける。また、第1のSiO<sub>2</sub>層2と透明電極4との間、及び、透明電極4と第2のSiO<sub>2</sub>層6との間に、第1、第2のSiO<sub>2</sub>層2、6側から透明電極4側に向かうにつれてSnO<sub>2</sub>の含有率を増加させた第1、第2の界面層 (SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>混在層) 3、5を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガラス基板上に、 $\text{SnO}_2$  を主成分とする透明電極、アモルファスシリコン膜をこの順に有する光起電力装置において、前記ガラス基板と前記透明電極との間、及び／または、前記透明電極と前記アモルファスシリコン膜との間に、 $\text{SiO}_2$  層を設けたことを特徴とする光起電力装置。

【請求項 2】 前記  $\text{SiO}_2$  層と前記透明電極との間に、前記  $\text{SiO}_2$  層側から前記透明電極側に向かうにつれて  $\text{SnO}_2$  の含有率を連続的または階段状に増加させた  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  混在層を設けたことを特徴とする請求項 1 記載の光起電力装置。

【請求項 3】  $\text{SiO}_2$  層を有する光起電力装置を製造する方法において、 $\text{Si}(\text{NCO})_4 + \text{H}_2\text{O}$  の低温 CVD 法により前記  $\text{SiO}_2$  層を形成することを特徴とする光起電力装置の製造方法。

【請求項 4】 ガラス基板上に、 $\text{SnO}_2$  を主成分とする透明電極、アモルファスシリコン膜をこの順に有する光起電力装置を製造する方法において、前記ガラス基板と前記透明電極との間、及び／または、前記透明電極と前記アモルファスシリコン膜との間に、 $\text{Si}(\text{NCO})_4 + \text{H}_2\text{O}$  の低温 CVD 法により  $\text{SiO}_2$  層を形成することを特徴とする光起電力装置の製造方法。

【請求項 5】 前記  $\text{SiO}_2$  層と前記透明電極との間に、 $\text{H}_2\text{O}$  雰囲気中で、 $\text{SnCl}_4$  または  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  と  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  との流量比を連続的または階段状に変化させて、前記  $\text{SiO}_2$  層側から前記透明電極側に向かうにつれて  $\text{SnO}_2$  の含有率が高くなる  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  混在層を形成することを特徴とする請求項 4 記載の光起電力装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アモルファスシリコン（以下、 $\text{a-Si}$  という）を用いた光起電力装置及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光電変換層としてアモルファスシリコン（以下、 $\text{a-Si}$  という）膜を有する光起電力装置においては、コストと特性との両面に基づいて、ソーダガラス（青板ガラス）基板上に常圧 CVD 法にて形成した  $\text{SnO}_2$  膜を透明電極として利用している。そして、 $\text{SnO}_2$  膜の形成時に青板ガラス基板より  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等のアルカリイオンが  $\text{SnO}_2$  中に拡散して、透明電極としての特性が劣化することを防止するために、 $\text{SnO}_2$  膜の形成前に、青板ガラス基板上に厚さ 1000~2000 Å 程度の  $\text{SiO}_2$  層を、スパッタ法、または、 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2$  の熱 CVD 法等にて形成しておくことが一般的である。また、この  $\text{SnO}_2$  膜とこの上方に設ける  $\text{a-Si}$  膜との間に、 $\text{a-Si}$  膜を形成する際のプラズマ放電による酸素の還元を防止する目的にて、プラズマ耐性に優れた

2

$\text{ZnO}$  層を挿入することもなされている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述したような、透明電極（ $\text{SnO}_2$  膜）の基板側における  $\text{SiO}_2$  層の形成、及び、透明電極（ $\text{SnO}_2$  膜）と  $\text{a-Si}$  膜との間の  $\text{ZnO}$  層の挿入により、製造される  $\text{a-Si}$  光起電力装置の性能は著しく改善されたが、製造プロセスが煩雑であるので、低コスト化という観点からは問題があり、また、製造プロセスの煩雑さに起因して歩留りが低いという難点がある。

【0004】 本発明は斯かる事情に鑑みてなされたものであり、製造プロセスの簡素化を図ることができて従来に比べて低コスト化を実現でき、しかも、歩留りの向上を図ることができる光起電力装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本願の請求項 1 に係る光起電力装置は、ガラス基板上に、 $\text{SnO}_2$  を主成分とする透明電極、アモルファスシリコン膜をこの順に有する光起電力装置において、前記ガラス基板と前記透明電極との間、及び／または、前記透明電極と前記アモルファスシリコン膜との間に、 $\text{SiO}_2$  層を設けたことを特徴とする。

【0006】 本願の請求項 2 に係る光起電力装置は、請求項 1 において、前記  $\text{SiO}_2$  層と前記透明電極との間に、前記  $\text{SiO}_2$  層側から前記透明電極側に向かうにつれて  $\text{SnO}_2$  の含有率を連続的または階段状に増加させた  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  混在層を設けたことを特徴とする。

【0007】 本願の請求項 3 に係る光起電力装置の製造方法は、 $\text{SiO}_2$  層を有する光起電力装置を製造する方法において、 $\text{Si}(\text{NCO})_4 + \text{H}_2\text{O}$  の低温 CVD 法により前記  $\text{SiO}_2$  層を形成することを特徴とする。

【0008】 本願の請求項 4 に係る光起電力装置の製造方法は、ガラス基板上に、 $\text{SnO}_2$  を主成分とする透明電極、アモルファスシリコン膜をこの順に有する光起電力装置を製造する方法において、前記ガラス基板と前記透明電極との間、及び／または、前記透明電極と前記アモルファスシリコン膜との間に、 $\text{Si}(\text{NCO})_4 + \text{H}_2\text{O}$  の低温 CVD 法により  $\text{SiO}_2$  層を形成することを特徴とする。

【0009】 本願の請求項 5 に係る光起電力装置の製造方法は、請求項 4 において、前記  $\text{SiO}_2$  層と前記透明電極との間に、 $\text{H}_2\text{O}$  雰囲気中で、 $\text{SnCl}_4$  または  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  と  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  との流量比を連続的または階段状に変化させて、前記  $\text{SiO}_2$  層側から前記透明電極側に向かうにつれて  $\text{SnO}_2$  の含有率が高くなる  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  混在層を形成することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】本発明の光起電力装置では、ガラス基板と透明電極（ $\text{SnO}_2$ 膜）との間、及び／または、透明電極と $\text{a-Si}$ 膜との間に、 $\text{SiO}_2$ 層を設けている。ガラス基板と透明電極との間の $\text{SiO}_2$ 層は、アルカリイオンのガラス基板から透明電極への拡散を防止する。また、透明電極と $\text{a-Si}$ 膜との間の $\text{SiO}_2$ 層は、後にプラズマCVD法により $\text{a-Si}$ 膜を形成する際の透明電極に対するプラズマ放電の影響を低減する。また、これらの $\text{SiO}_2$ 層と透明電極（ $\text{SnO}_2$ 膜）との間にその混合比を層厚方向に変化させた $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 混在層を設けると、透明電極との付着力が強くなって安定した透明電極が得られる。

【0011】本発明の光起電力装置の製造方法では、ガラス基板と透明電極との間、及び／または、透明電極と $\text{a-Si}$ 膜との間に、 $\text{Si}(\text{NCO})_4 + \text{H}_2\text{O}$ の低温CVD法を用いて $\text{SiO}_2$ 層を形成する。 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ は、室温程度の低温環境でも $\text{H}_2\text{O}$ と反応して $\text{SiO}_2$ を形成できるので、 $\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気でのCVD法により透明電極（ $\text{SnO}_2$ 膜）を形成するプロセス設備と同一のプロセス設備を使用できる。よって、製造プロセスの簡素化を実現して、従来例に比べて低コスト化を図れる。また、同一のプロセス設備を使用できるので、プロセス設備を変更する際に生じる歩留りの低下も抑制できる。また、毒性が強くて取扱いに注意を要する $\text{SiH}_4$ に代えて、原料ガスとして毒性が弱い $\text{Si}(\text{NCO})_4$ を使用するので、安全性も高い。

【0012】

【実施例】以下、本発明をその実施例を示す図面に基づいて具体的に説明する。

【0013】図1は、本発明の光起電力装置の一実施例の構成を示す断面図である。図1において、1はガラス基板としての青板ガラスであり、青板ガラス1上には、第1の $\text{SiO}_2$ 層2（膜厚：約1000Å）、第1の界面層3（膜厚：約300Å）、 $\text{SnO}_2$ 膜からなる透明電極4（膜厚：約8000Å）がこの順に積層形成されている。第1の界面層3は、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ の混在層であり、その混合率は第1の $\text{SiO}_2$ 層2側から透明電極4側に向かって $\text{SnO}_2$ の割合が連続的または階段状に増加している。

【0014】また、透明電極4上には、第2の界面層5（膜厚：約300Å）、第2の $\text{SiO}_2$ 層6（膜厚：約1000Å）がこの順に積層形成されている。第2の界面層5は、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ の混在層であり、その混合率は透明電極4側から第2の $\text{SiO}_2$ 層6側に向かって $\text{SnO}_2$ の割合が連続的または階段状に減少している。

【0015】第2の $\text{SiO}_2$ 層6上には、ボロンドープの $\text{a-SiC:H}$ よりなるp型半導体層7a（膜厚：100～300Å）、 $\text{a-Si:H}$ よりなるi型半導体層7b（膜厚：3000～5000Å）及びリンドープの $\mu\text{C-Si:H}$ よりなるn型半導体層7c（膜厚：100～300Å）の積層体

である光電変換層としての $\text{a-Si}$ 膜7と、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ag}$ 等からなる裏面電極8（膜厚：約1000Å）とがこの順に積層形成されている。

【0016】次に、このような構成の光起電力装置の製造手順について、その工程を示す図2、図3を参照して説明する。

【0017】まず、常圧CVD装置内に青板ガラス1を搬入して、炉内温度を約500℃にした状態で、ガス状の $\text{Si}(\text{NCO})_4$ と $\text{H}_2\text{O}$ とを導入し、青板ガラス1上に第1の $\text{SiO}_2$ 層2を形成する（図2（a））。次に、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ に加えて $\text{SnCl}_4$ を導入して、第1の $\text{SiO}_2$ 層2上に第1の界面層3を形成する（図2（b））。この際、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ の流量をゼロまで徐々に減らしていくと共に、 $\text{SnCl}_4$ の流量をゼロから徐々に増やしていくことにより、第1の $\text{SiO}_2$ 層2側で $\text{SiO}_2$ の含有率が高く第1の $\text{SiO}_2$ 層2から離れるにつれて $\text{SiO}_2$ の含有率が低くなる第1の界面層（ $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 混在層）3を形成する。ここで、第1の $\text{SiO}_2$ 層2及び第1の界面層3の膜厚は、あまり薄いとそれぞれの効果（青板ガラス1からのアルカリイオンの散乱の防止効果、付着力の向上効果）がなく、逆に厚すぎるとコスト的に無駄となるので、第1の $\text{SiO}_2$ 層2、第1の界面層3の厚さはそれぞれ、500～3000Å、100～500Å程度が最適である。

【0018】その後、同一の常圧CVD装置内で、 $\text{SnCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ に加えて、抵抗制御用のフッ素系ガスとして $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ を使用して、透明電極4となるフッ素をドーピングした $\text{SnO}_2$ 膜を形成する（図2（c））。

【0019】次いで、フッ素系ガスの導入を停止し、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ の導入を開始して、第2の界面層5を形成する（図2（d））。この際、 $\text{SnCl}_4$ の流量をゼロまで徐々に減らしていくと共に、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ の流量をゼロから徐々に増やしていくことにより、透明電極4側で $\text{SnO}_2$ の含有率が高く透明電極4から離れるにつれて $\text{SnO}_2$ の含有率が低くなる第2の界面層（ $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 混在層）5を形成する。次に、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ のみを導入して第2の $\text{SiO}_2$ 層6を形成する（図3（e））。ここで、第2の $\text{SiO}_2$ 層6の膜厚は、あまり薄いと効果（透明電極4をプラズマダメージから守る効果、透明電極4からのフッ素拡散の防止効果）がなく、逆に厚すぎると抵抗が高くなって、光電変換特性を劣化させるので、その膜厚は100～300Å程度が最適である。

【0020】次いで、以上のようにして作成した $\text{SnO}_2$ 膜付きのガラスを、十分に洗浄して乾燥させた後、プラズマCVD装置内に搬入し、 $\text{SiH}_4$ ガスを主成分とする原料ガスを用いて、上述したp型半導体層7aとなるボロンドープ $\text{a-SiC:H}$ 層、i型半導体層7bとなるノンドープ $\text{a-Si:H}$ 層及びn型半導体層7cとなるリンドープ $\mu\text{C-Si:H}$ 層を順次堆積して、PIN型の

a-Si膜7よりなる光電変換層を形成する(図3(f))。最後に、a-Si膜7上に、裏面電極8となるAl、Ag等の金属膜を真空蒸着法により形成する(図3(g))。

【0021】ここで、第1、第2の界面層3、5(SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>混在層)の存在意義について述べる。上述した本実施例(第1、第2界面層3、5を設けた例)とこの本実施例にあって第1、第2の界面層3、5を設けない例とをそれぞれ製造してそれらの光起電力装置としての特性を比較した。光起電力装置の初期特性におい

ては明確な差異は見られなかったが、温湿度サイクルテスト後においては、界面層を設けた例では設けない例に比較して特性、歩留りが共に2割以上優れていた。この原因は、第1、第2の界面層3、5の存在により、第1、第2のSiO<sub>2</sub>層2、6との付着力が強くて安定した透明電極4が得られたことに起因している。

【0022】次に、従来例との比較について述べる。ガラス基板と透明電極との間にアルカリイオン拡散防止用のSiO<sub>2</sub>層をスパッタ法にて設け、また、透明電極とa-Si膜との間にプラズマ耐性用のZnO層を同じく

スパッタ法にて設けた構成をなす従来例と、上述した本実施例とについて、その光起電力装置としての特性を同一条件にて比較した場合、両者はほぼ同程度の特性を示した。

【0023】しかしながら、本実施例の場合には、透明電極(SnO<sub>2</sub>膜)とSiO<sub>2</sub>層との形成を同一のCVD装置内で行えるので、従来のようなCVD装置、スパッタ装置間の半製品の移動がなく、歩留りは従来より明らかに向上する。具体的には、本実施例では上述の従来例に比べて、歩留りを2割以上改善することができた。\* 30

\* 【0024】なお、上述した実施例では、SnO<sub>2</sub>形成用の原料ガスとしてSnCl<sub>4</sub>を使用したのが、これに代えてSn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を使用するようにしても良い。

【0025】

【発明の効果】以上のように、本発明では、透明電極(SnO<sub>2</sub>膜)とSiO<sub>2</sub>層との間にSiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>混在層を設けているので、付着力が強くて安定した透明電極を得ることができ、この結果、温湿度サイクルテストに対する耐久性を大幅に向上できる。

【0026】また、Si(NCO)<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>Oの低温CVD法によりSiO<sub>2</sub>層を形成するので、透明電極(SnO<sub>2</sub>膜)とSiO<sub>2</sub>層とを同一のプロセス設備を使用して連続的に形成することができ、製造コストの低下を図れると共に、歩留りの向上を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力装置の構成を示す断面図である。

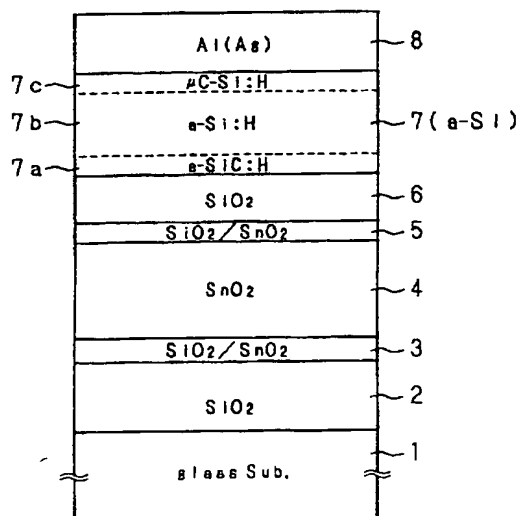
【図2】本発明の光起電力装置の製造方法を工程を示す断面図である。

【図3】本発明の光起電力装置の製造方法を工程を示す断面図である。

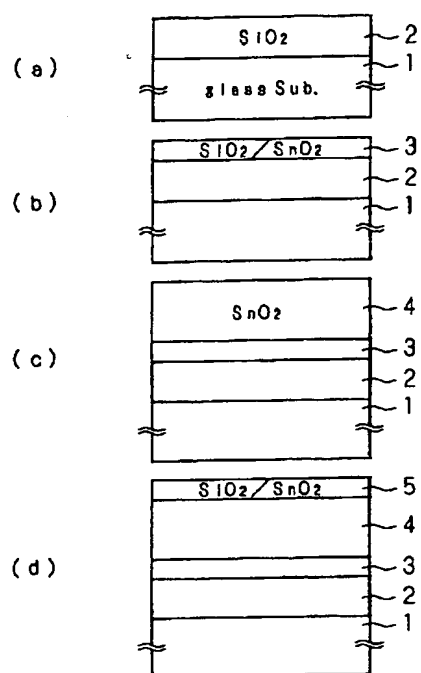
【符号の説明】

- 1 青板ガラス(ガラス基板)
- 2 第1のSiO<sub>2</sub>層
- 3 第1の界面層(SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>混在層)
- 4 透明電極(SnO<sub>2</sub>膜)
- 5 第2の界面層(SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>混在層)
- 6 第2のSiO<sub>2</sub>層
- 7 a-Si膜
- 8 裏面電極

【図1】



【図 2】



【図 3】

